

OBTENTION DE δ -METHYLENE δ -LACTONES ET DE δ -LACTONES γ -ETHYLENIQUES

par Abdelkébir JELLAL, Jacques GRIMALDI et Maurice SANTELLI

(Laboratoire Associé au CNRS n° 109, Centre de St-Jérôme, Rue Poincaré,
 13397 MARSEILLE Cedex 13 - France)

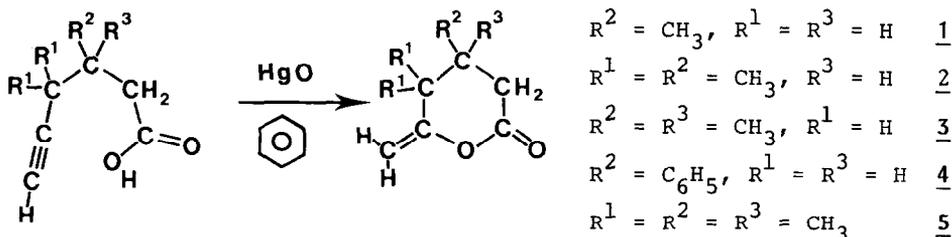
Summary : Cyclisation in the presence of a catalytic amount of yellow mercury (II) oxide of δ -acetylenic acids and γ -allenic acids leads respectively to δ -methylene- δ -lactones and γ -ethylenic- δ -lactones.

Les additions nucléophiles intramoléculaires sur les enchaînements alléniques (1) et acétyléniques (2) constituent une voie d'accès aux hétérocycles particulièrement efficace. Ces réactions nécessitent soit la présence d'un bon nucléophile (anion alcoolate (3) ou amidure (4)), soit l'utilisation d'un catalyseur (proton (5), acide de LEWIS (6), Ag^+ (7) ou Hg^{++} (8)).

Nous avons traité divers acides acétyléniques ou alléniques par l'oxyde mercurique jaune, employé en quantité catalytique (9), en suspension dans le benzène au reflux (10).

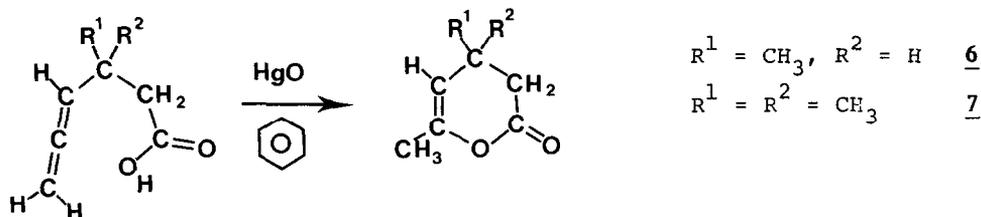
A - Cyclisation des acides δ -acétyléniques :

Les acides δ -acétyléniques, préparés par hydrolyse des cyanures d'acyle correspondants (11), conduisent avec d'excellents rendements (95 %) à des δ -méthylène δ -lactones (12) :



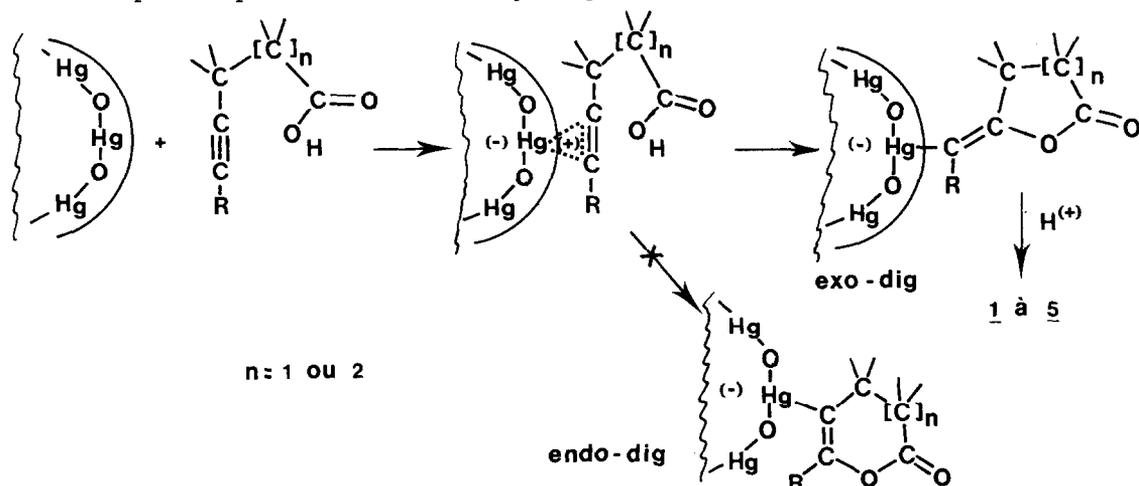
B - Cyclisation des acides γ -alléniques :

Les deux acides alléniques suivants (issus de l'hydrolyse des cyanures d'acyle (11)), se cyclisent quantitativement en δ -lactones γ -éthyléniques (13) :



C - Discussion :

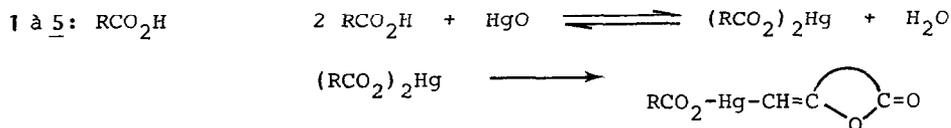
Compte-tenu des conditions expérimentales, on doit envisager que la réaction de cyclisation s'effectue à la surface du catalyseur. L'ion mercurinium (formé avec un atome de mercure de la surface) subit une attaque nucléophile intramoléculaire qui conduit à un organo-mercure dont la protolyse de la liaison Hg-carbone libère la lactone (cette protolyse serait facilitée par la présence d'une charge négative sur l'atome de mercure) :



A l'appui de cette hypothèse, on peut faire les observations suivantes :

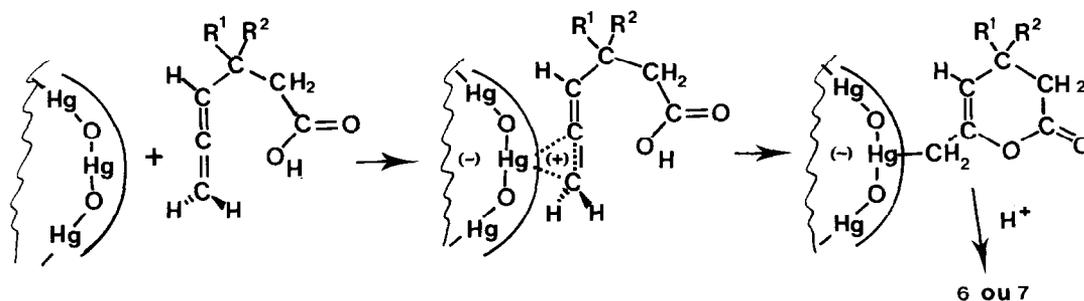
* L'oxyde mercurique jaune est utilisé en quantité catalytique; il reste en grande partie insoluble au cours de la réaction.

* Si la réaction était catalysée par un carboxylate de mercure provenant de la dissolution de l'oxyde, elle conduirait à une carboxyl-mercuro-lactone dont la protolyse ne pourrait pas avoir lieu dans les conditions expérimentales utilisées (14) :



Dans le cas des acides δ -acétyléniques (ou γ -acétyléniques (9)), l'attaque nucléophile du groupement carboxyle correspond à une cyclisation 6-*exo-dig* (ou 5-*exo-dig*) favorisée par rapport aux cyclisations *endo-dig* correspondantes (22) (23).

En ce qui concerne les acides alléniques, on note que l'ion mercurinium, précurseur de la lactonisation, est formé avec la double liaison en bout de chaîne. Cette régiospécificité est liée au caractère intramoléculaire de la réaction, car en série acyclique, on note que l'addition des sels mercuriques a lieu préférentiellement sur la double liaison la plus substituée, le mercure étant lié au carbone central (orientation selon Markovnikoff) (1b):



Bibliographie et Notes :

- 1a S.R. LANDOR, *The Chemistry of the Allenes*, Academic Press, 1982, p. 366 et 417.
- b W. SMADJA, *Chem. Rev.*, 83, 263 (1983).
- 2a V. JAGER et H.G. VIEHE, *Methoden der Organischen Chemie*, (Houben-Weyl), Ed. : G. Thieme Verlag, Stuttgart, Vol. 5/2a, 1977, p. 884.
- b R. FUKS et H.G. VIEHE, *Chemistry of Acetylene* de H.G. VIEHE, M. DEKKER, 1969, p.524
- 3 Cf. Ref. 2a page 886.
- 4 M. BERTRAND, J.P. DULCERE et M. SANTELLI, *Tetrahedron Lett.*, 1977, 1783.
- 5a K.E. SCHULTE et K. BARANOVSKY, *Pharm. Zentralhalle*, 98, 403 (1959)
- b R. COOKSON et P.J. PARSONS, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1978, 821 et 822.
- 6a J. GRIMALDI, *C.R. Acad. Sci., France (C)*, 286, 593 (1978).
- b J. GRIMALDI et A. CORMONS, *ibid.*, 289, 373 (1979).
- 7a C. BELIL, J. PASCUAL et F. SERRATOSA, *Tetrahedron*, 20, 2701 (1964).
- b G. LEANDRI, H. MONTI et M. BERTRAND, *ibid.*, 30, 289 (1974).
- c L.I. OLSSON et A. CLAEISSON, *Synthesis*, 1979, 743.
- d A. CLAEISSON, C. SAHLBERG et K. LUTHMAN, *Acta Chim. Scand.*, B33, 309 (1979)
- e S. ARSENIYADIS et J. GORE, *Tetrahedron Lett.*, 24, 3997 (1983).
- 8 R. GELIN, S. GELIN et M. ALBRAND, *Bull. Soc. Chim. France*, 1972, 1946.
- 9 M. YAMAMOTO, *J. Chem. Soc. Perkin Trans I*, 1981, 582 et *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1978, 649.
- 10 On agite au reflux 25 ml de benzène anhydre, 60 mg d'oxyde jaune de mercure et 10 mmoles d'acide (temps de réaction : 2h pour 1; 4h pour 4; 8h pour 2, 3, 6 et 7; 12h pour 5). Après refroidissement, on filtre, lave à l'eau et sèche la phase organique. Les produits sont purifiés par CPV préparative (colonne "Carbowax 20M ").
- 11 A. JELLAL et M. SANTELLI, *Tetrahedron Lett.*, 21, 4487 (1980).
- 12 Données spectroscopiques des produits obtenus : IR (CCl₄, cm⁻¹); RMN (CCl₄, 60 MHz, δ en ppm/TMS); masse (70 eV, M/e (intensité relative/pic de base)).

- 1: IR: 1760 et 1660; RMN : 4,60 (s., 1H, HC=CO (syn)), 4,22 (s. élargi, 1H, HC=CO (anti)), 1,07 (d. J=6,0 Hz, 3H, CH₃-CH); masse : 126 (20), calc. pour C₇H₁₀O₂ 126,068074, trouvée : 126,0684, 83 (14), 69 (100), 56 (10), 43 (23), 42 (17), 41 (34), 39 (13). 2: IR : 1705 et 1650; RMN : 4,58 (d. J=2,0 Hz, 1H, HC=CO (syn)), 4,26 (d. J=2,0 Hz, 1H, HC=CO (anti)), de 2,77 à 2,05 partie AB d'un ABC, 2H, CH₂-CO), 1,23 (s., 3H, CH₃-C-CH₃), 1,10 (s., 3H, CH₃-C-CH₃), 0,97 (d. J=6,5 Hz, 3H, CH₃-CH); masse : 154 (16), calculée pour C₉H₁₄O₂ : 154,099372, trouvée : 154,0997, 126 (7), 111 (23), 84 (8), 70 (26), 69 (100), 55 (14), 41 (24), 39 (6). 3: IR : 1760 et 1660; RMN : 4,60 (s., 1H, HC=CO (syn)), 4,16 (s., 1H, HC=CO (anti)), 2,27 (s. élargi, 4H, CH₂-C(CH₃)₂-CH₂), 1,05 (s., 6H, (CH₃)₂C); masse : 140 (13), calculée pour C₈H₁₂O₂ : 140,08372, trouvée : 140,0835, 125 (11), 112 (14), 97 (11), 83 (100), 56 (24), 55 (29), 43 (18), 41 (17), 39 (8). 4: IR : 1840 et 1655; RMN : 7,20 (s. élargi, 5H, aroma.), 4,43 (s. élargi, 1H, HC=CO (syn)), 4,23 (s. élargi, 1H, HC=CO (anti)), 2,70 (m. 5H). 5: IR : 1755 et 1650; RMN : 4,63 (d. J=2,0 Hz, 1H, HC=CO (syn)), 4,33 (d. J=2,0 Hz, 1H, HC=CO (anti)), 2,43 (s., 2H, CH₂), 1,20 (s., 6H, (CH₃)₂C), 1,02 (s., 6H, (CH₃)₂C); masse : 168 (12), calculée pour C₁₀H₁₆O₂ : 168,115021, trouvée : 168,1154, 153 (2), 140 (2), 125 (3), 86 (4), 84 (7), 83 (100), 68 (19), 67 (13), 55 (18), 41 (15), 39 (4).
- 13 Cf. ref. 12. 6: IR : 1750 et 1710; RMN : 4,92 (s. élargi, 1H, HC=), 1,89 (s. élargi, 3H, CH₃-C=), 1,10 (d. J=6,0 Hz, 3H, CH₃-CH); masse : 126 (77), calculée pour C₇H₁₀O₂ : 126,068074, trouvée : 126,0678, 111 (21), 98 (10), 97 (21), 83 (11), 69 (100), 57 (16), 56 (32), 42 (16), 41 (47), 39 (13). 7: IR : 1730 et 1680; RMN : 4,67 (s. élargi, 1H, HC=), 2,25 (s., 2H, CH₂), 1,82 (s. élargi, 3H, CH₃C=), 1,06 (s., 6H, (CH₃)₂C); masse : 140 (24), calculée pour C₈H₁₂O₂ : 140,083723, trouvée : 140,0835, 125 (70), 98 (7), 97 (16), 83 (100), 79 (5), 69 (6), 55 (20), 43 (38), 41 (15), 39 (8).
- 14 Le groupement acétoxy-mercure lié à un carbone sp² ou sp³ ne subit pas une protolyse à la suite d'un chauffage prolongé dans l'acide acétique (15) (16) ou formique (17), est photochimiquement stable (irradiation à 350 nm) (18), et ne se décompose thermiquement qu'à partir de 150 °C (19). L'ion mercurinium dérivé du norbornène est stable en milieu super-acide (20). Habituellement, les acétoxy-mercure sont l'objet d'une hydridodémércuration (avec NaBH₄) ou d'une halogénéodémércuration (21).
- 15 S. UEMURA, H. MIYOSHI, K. SOHMA et M. OKANO, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1975, 548
- 16 M. SAKAI, *Tetrahedron Lett.*, 1973, 347.
- 17 M. JULIA et J.D. FOURNERON, *ibid.*, 1973, 3429.
- 18 G.A. RUSSELL et J. HERSHBERGER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 102, 7603 (1980).
- 19 D.J. FOSTER et E. TOBLER, *ibid.*, 83, 851 (1961).
- 20 G.A. OLAH et P.R. CLIFFORD, *ibid.*, 93, 1261 (1971).
- 21 A.J. BLOODWORTH et J.M. GRIFFIN, *J. Chem. Soc., Perkin I*, 1975, 695.
- 22 J.E. BALDWIN, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1976, 734.
- 23 Pour les réactions de cyclisation, la terminologie proposée par BALDWIN (22) permet de connaître, dans l'ordre, le nombre d'atomes composant le cycle, le mode de cyclisation (*exo* lorsqu'on obtient le plus petit cycle, *endo* le plus grand), l'état d'hybridation du carbone électrophile (*tet* pour un C sp³, *trig* pour un C sp² et enfin *dig* lorsqu'il s'agit d'un C sp).